

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61243805
PUBLICATION DATE : 30-10-86

APPLICATION DATE : 22-04-85
APPLICATION NUMBER : 60086694

APPLICANT : HAYASHIKANE ZOSEN KK;

INVENTOR : UKEDA SEIKA;

INT.CL. : C08F 2/10 C08F 2/44 C08F 20/66 C08J 3/00 // C08F 2/00

TITLE : PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORPTIVE RESIN COMPOSITE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a resin composite excellent in water absorptivity, by impregnating pulp with an aqueous solution based on acrylic acid and polymerizing the monomer by heating with stirring under application of a shearing stress to disperse the pump fibers finely and intimately in the polymer.

CONSTITUTION: An aqueous solution based on a partial alkali metal salt of acrylic acid containing, optionally, a small amount of a water-soluble comonomer, a crosslinking monomer and a water-soluble polymer and being able to form a highly water-soluble polymer by radical polymerization is prepared. Pulp is impregnated with this aqueous solution. The obtained mixture is placed in, for example, a kneader and polymerized by heating with agitation under application of a shearing stress to disperse the pulp fibers finely and intimately in the polymer, while generated water vapor is smoothly discharged out of the system. In this way, the purpose highly water-absorptive resin composition is obtained. This resin composition can be suitably used as a water-absorptive material for paper napkins and sanitary napkins.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-273805

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)12月4日

H 01 B 3/20

8222-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑰ 発明の名称 電気絶縁油

⑱ 特 願 昭60-114255

⑲ 出 願 昭60(1985)5月29日

⑳ 発 明 者 片 山 隆 夫 市原市青葉台2の15の3

㉑ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電気絶縁油

2. 特許請求の範囲

(1) 沸点150℃以上の鉱油を主成分とするものであって、粘度が2～500 cSt (40℃)、流動点が-35℃以下、硫黄分が5 ppm を超え1000 ppm 以下および芳香族炭化水素含量(% C_A) が5%を超えるものである電気絶縁油。

(2) 沸点150℃以上、粘度2～500 cSt (40℃)、流動点-35℃以下、硫黄分が5 ppm 以下および芳香族炭化水素含量(% C_A) 5%以下の性状を有する鉱油に対して、芳香族炭化水素を含有する鉱油および／あるいは合成油を0.5～50重量%の割合で配合してなる特許請求の範囲第1項記載の電気絶縁油。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気絶縁油に関し、詳しくは高い熱安定性を有するとともに、すぐれたガス吸収特性な

らびに流動帯電特性を有する電気絶縁油に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

近年、電力需要の増大に伴ない変圧器の超々高電圧化(100万V以上)ならびに大型化が進んでいる。これに伴ない絶縁信頼性の向上のため、電気絶縁油に対する要求性状も一段と厳しいものとなっている。特に、超々高電圧変圧器用絶縁油においては熱安定性の低下に伴ない誘電正接

($\tan \delta$)の増大が大きな問題となっている。すなわち、 $\tan \delta$ の増大により誘電体内に発生する熱量が大となり、変圧器の発熱に結びつくこととなる。この点、従来から使用されてきたナフテン系の潤滑油留分を主体とする電気絶縁油は安定性が悪く、誘電正接($\tan \delta$)の変化が著しいため、超々高電圧変圧器用の絶縁油としては致命的な問題を有する。

$\tan \delta$ の増大については種々の原因が考えられ、未だ十分に説明されていない点もあるが、銅の存在が影響しているとの報告もなされている。そこで、銅と定量的に反応する1, 2, 3-ベンゾト

リアゾール(B.T.A.)を通常の鉱油基油に少量添加することにより $\tan \delta$ の増加を抑えることが試みられている。しかし、この方法によって $\tan \delta$ の増加を完全に抑えることは困難であり、さらに改良された技術の出現が望まれていた。

そこで本発明者は、先般このような問題点を解消しうる本質的に $\tan \delta$ の経時変化の小さい電気絶縁油の開発に成功した(特願昭59-123836号明細書)。

ところが、超又は超々高電圧下の電気絶縁油は流動帯電による放電の危険性が通常より高いため、流動帯電の小さいことが必要であり、さらにまた絶縁油自身の分解ガスの発生が多くなって危険であるため、一層ガス吸収性に優れることが要求される。

そのため本発明者は、さらにこれらの要求特性を考慮して上記の電気絶縁油に改良を加えて、 $\tan \delta$ の経時変化を小さく維持しつつ、ガス吸収性を増大し、流動帯電性の小さい電気絶縁油を開発すべく鋭意研究を重ね、本発明を完成した。

水素化処理を行ない、さらにアルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行なう。これらの操作は、特願昭59-123836号明細書に開示されている電気絶縁油の場合と基本的には同じであるが、水素化処理の条件等を適宜調節して上述した如き所定性状の電気絶縁油を得るように工夫すべきである。

以下に、処理法の一例を示す。

クウェート原油などの中間基原油から常法により、潤滑油粗原料を調製し、これに水素化処理を施す。この処理によって、潤滑油留分に好ましくない成分を除去したり、有効な成分に変えたりする反応が行われる。また、芳香族炭化水素含量が適宜範囲に調節される。なお、この際硫黄分含量も所定範囲に調節される。

次いで、減圧蒸留等により必要な粘度を得るような分留を行なう。しかる後に、既知の溶剤脱ろを行ない、通常のパラフィンベースオイルが有する流動点、すなわち -15°C ～ -10°C 程度に脱ろする。

この脱ろ処理後、所望によりさらに水素化処

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、沸点 150°C 以上の鉱油を主成分とするものであって、粘度が $2\sim 500\text{ cSt}$ (40°C)、流動点が -35°C 以下、硫黄分が 5 ppm を超え 1000 ppm 以下および芳香族炭化水素含量(%C_A)が5%を超えるものである電気絶縁油を提供するものである。

本発明の電気絶縁油は鉱油、特にパラフィン系原油を蒸留して得られた留出油(常圧換算で沸点 $250\sim 450^{\circ}\text{C}$)を以下の①～④のいずれかの処理をすることによって得ることができる。なお、留出油とは原油を常圧蒸留するかあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られるものを意味する。

①留出油を水素化処理したのち、アルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行なう、②留出油を水素化処理したのち、続いて第2段目の水素化処理を行なう、③留出油を水素化処理したのち、第2段目の水素化処理、さらに第3段目の水素化処理を行なう、④留出油を水素化処理したのち、第2段目の

理を行ない、ベースオイルの熱的、化学的な安定性を向上させる。しかし、流動点がまだ高いため、電気絶縁油としては適当でない。そのために引続き深脱ろ処理が行なわれる。この処理は苛酷な条件での溶剤脱ろ法やゼオライト触媒を用い、該触媒の細孔に吸着されるパラフィン(主としてノルマルパラフィン)を選択的に水素雰囲気下で分解してろう分となるものを除去する接触水添脱ろ法が適用される。

水素化処理は、原料油の性状等により異なるが、通常は反応温度 $200\sim 480^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $250\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $5\sim 300\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $30\sim 250\text{ kg/cm}^2$ 、水素導入量(対供給留出油1ℓ当り) $30\sim 3000\text{ Nm}^3$ 、好ましくは $100\sim 2000\text{ Nm}^3$ の条件で行なわれる。また、この際に用いられる触媒は担体としてアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、ゼオライト、活性炭、ボーキサイトなどを用い、周期律表第Ⅶ族、第Ⅷ族などの金属、好ましくはコバルト、ニッケル、モリブデン、タングステンなどの触媒

成分を既知の方法で担持させたものが使用される。
なお、触媒は予め予備硫化したものが好ましい。

上記した如く、留出油は水素化処理した後、種種の処理が行なわれるが、第2段目あるいは第3段目の水素化処理を行なう場合、水素化処理条件は上記範囲内で設定すればよく、第1～3段目の各条件は同一であってもよく異なってもよい。しかし、通常は第1段目よりは第2段目、第2段目よりは第3段目の条件を厳しくして行なわれる。

次に、アルカリ蒸留は微量の酸性物質を除去して留出分の安定性を改良する工程として行なわれ、NaOH、KOH等のアルカリを加えて減圧蒸留することにより行なう。

また、硫酸洗浄は、一般に石油製品の仕上げ工程として行なわれているものであり、芳香族炭化水素、特に多環芳香族炭化水素やオレフィン類、硫黄化合物などを除去して留出油の性状を改善するために適用される。本発明では処理油に0.5～5重量%の濃硫酸を加えて室温～60℃の温度で処理することにより行ない、しかる後NaOH

などで中和する。

本発明による留出油の処理は上記操作の組合せにより前記した如く①～④の具体的方法があるが、これら方法の中では特に②及び③の方法が好適である。

上記の如き処理により得られる留出油はその性状が、沸点150℃以上、好ましくは200～600℃、粘度2～500cSt(40℃)、好ましくは3～40cSt(40℃)、流動点-35℃以下、好ましくは-40℃以下、硫黄分含量5ppmを超え1000ppm以下、好ましくは6～800ppm、芳香族炭化水素含量(%CA)5%を超える量、好ましくは6～30%である。

このようにして得られる留出油は、そのままで電気絶縁油として用いることもできるし、またさらに他の添加剤を適量加えて用いることもできる。

なお、本発明の電気絶縁油は、上述の如き性状を有するものであれば、その製造法は特に制限はなく上記①～④の方法以外、例えば二種以上の鉱油や合成油を混合することによって得ることがで

きる。その一例をあげれば、特願昭59-123836号明細書に開示されている方法等により得られる沸点150℃以上、粘度2～500cSt(40℃)流動点-35℃以下、硫黄分5ppm以下および芳香族炭化水素含量(%CA)5%以下の性状を有する鉱油に、芳香族炭化水素を含有する鉱油および/あるいは合成油を0.5～50重量%の割合で配合して、前述した如き範囲の性状を有する電気絶縁油を調製することもできる。この場合、混合すべき芳香族炭化水素を含有する鉱油や合成油としては、様々なものがあるが、具体的にはナフテン系原油の潤滑留分を溶剤抽出したときのラフィネート又はエクストラクト、その水添処理品、酸・アルカリ処理品又は白土処理して得られる留分などの芳香族系鉱油、直接脱硫軽油、さらにはアルキルベンゼンなどの合成芳香族炭化水素などをあげることができる。

(発明の効果)

このようにして得られる本発明の電気絶縁油は、 $\tan \delta$ の経時変化が小さく、熱安定性に極めてす

ぐれていると共に、ガス吸収性が大きく流動帯電性が小さくすぐれた電気絶縁特性を有するものである。そのうえ、耐腐食性や低温流動性においても良好である。

従って、本発明の電気絶縁油は、変圧器用、特に超々高電圧の変圧器用の絶縁油として有効に利用することができる。

(実施例)

次に、本発明を実施例よりさらに詳しく説明する。

実施例1～5および比較例1、2

第1表に示す性状の供試油について $\tan \delta$ の経時変化を測定した。測定は油量500ml、温度95℃、銅量44.8cm²/100ml、空気量1ℓ/hr、時間8hrの条件で行なった。結果を第1図に示す。またこの供試油について、ガス吸収性、流動帯電性および耐腐食性を測定した。結果を第2表に示す。



第 1 表

	供 試 油	粘度 (40℃) (cSt)	流動点 (℃)	臭素価 (g/100g)	%C _A	硫黄分 (ppm)	塩基性 窒素 (ppm)
実施例 1	基油 I	7.50	-50	3.5	1.3	25	1 以下
" 2	基油 I + 直脱軽油*1 20%	7.80	-45	8.3	2.0	240	3
" 3	基油 I + 芳香族系鉱油*2 20%	7.80	-47.5	17.2	1.3	750	2
" 4	基油 I + アルキルベンゼン 10%	9.40	-50	5.7	-	25	1 以下
" 5	基油 I + 芳香族系鉱油 10% + アルキ ルベンゼン 5%	8.20	-50	12.5	-	390	1
比較例 1	市販品*3	7.80	-32.5	21.3	8.3	2800	2
" 2	基油 II	8.36	-50	2.7	0.8	1 以下	1 以下

*1 粘度 2.0 cSt(40℃)、流動点 -10℃、%C_A 4.9、硫黄 1100 ppm の直接脱硫軽油。

*2 ナフテン系原油の潤滑留分のラフィネートに水添処理したもので粘度 9.5 cSt(40℃)、硫黄分 0.4%wt、流動点 -50℃、%C_A 1.3%の性状を有するもの。

*3 商品名：トランスフォーマー H

第 2 表

	ガス吸収性*1 (mm oil)	流動帯電性*2 半減期 (秒)	耐腐食性*3
実施例 1	20	1500	非腐食性
" 2	80	1000	同上
" 3	30	600	同上
" 4	65	900	同上
" 5	50	700	同上
比較例 1	85	1000	同上
" 2	5	2000	同上

4. 図面の簡単な説明

第1図は電気絶縁油の $\tan \delta$ の経時変化を示すグラフである。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 久保田 藤郎

同 大谷 保



*1 絶縁油部会技術資料 No 6 (昭40年2月電気絶縁材料研究会絶縁油部会発行)

*2 IDEMISU TRIBO REVIEW
No 6, 1982, P. 357 記載の方法

*3 JIS C 2101 に準拠

手続補正書 (自発)

昭和61年8月4日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

特願昭60-114255

2. 発明の名称

電気絶縁油

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

4. 代理人

〒104

住所 東京都中央区京橋1丁目1番10号

西勘ビル5階

氏名 (7407) 弁理士 久保田 藤 郎

電話 (275) 0721 番



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁8行目～第5頁2行目の「本発明の………を行なう。」を次の通りに訂正する。

「本発明の電気絶縁油は鉱油、特にパラフィン系原油または中間基原油を蒸留して得られた留出油（常圧換算で沸点約250～600℃）を常法に従って精製した後、深脱ろう処理を行なうことによって得ることができる。なお、留出油とは原油を常圧蒸留するかあるいは常圧蒸留の残渣油を減圧蒸留して得られるものを意味する。精製法は特に制限はないが、次の①～⑤のいずれかの処理をすることによって得ることができる。

① 留出油を水素化処理または水素化処理したのちアルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行なう。

② 留出油を溶剤精製処理または溶剤精製処理したのちアルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行なう。

③ 留出油を水素化処理したのち、続いて第2段目の水素化処理を行なう。

④ 留出油を水素化処理したのち、第2段目の

水素化処理、さらに第3段目の水素化処理を行なう。

⑤ 留出油を水素化処理したのち、第2段目の水素化処理を行ない、さらにアルカリ蒸留もしくは硫酸洗浄を行なう。」

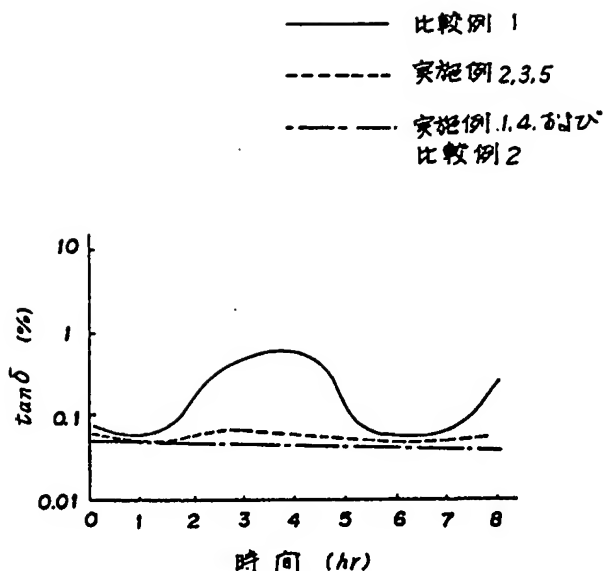
(2) 同第8頁2～5行目の「本発明による………である。」を次の通りに訂正する。

「なお、留出油の精製処理は上記操作の組合せにより、前記した如く①～⑤の具体的方法があるが、これらの中では特に①、③、④の方法が好ましい。」

(3) 同第8頁下から2行目の「上記①～④」を「上記①～⑤」に訂正する。

(以上)

第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.